BEITRÄGE

ZUR

CHEMISCHEN KENNTNIS EINIGER BASIDIOMYCETEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

KARL FRITSCH

AUS SCHLETTEN.

BERLIN 1889.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELM-STRASSE No. 32.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0122

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger durchgeführt.

Beiträge zur chemischen Kenntnis einiger Basidiomyceten.

Die ersten Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Pilze verdanken wir Braconnot[1] aus den Jahren 1811 bis 1813. Derselbe nahm in den Pilzen eine eigentümliche, von der Cellulose höherer Pflanzen verschiedene Substanz an, die er Fungin nannte. Nachdem Payne[2] die Identität derselben mit der gewöhnlichen Cellulose behauptet hatte, nahmen Fremy und Urbain[3] im Gewebe der Pilze das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von Metacellulose an, einer Substanz, die sich von der gewöhnlichen Cellulose durch ihre Unlöslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung unterscheidet, sich jedoch in Salpetersäure und Hypochloriten löst.

Zwei von Braconnot aus den Pilzen isolierte und von ihm als Pilzsäure und Boletussäure bezeichnete Körper wurden von späteren Forschern als Äpfelsäure und Fumarsäure erkannt.

Dessaignes[4] fand im Boletus pseudoignarius Citronensäure und Äpfelsäure, Lefort[5] dieselben Säuren in Tuber cibarium, Gobley[6] und Lefort[7] wiesen aufserdem im Agaricus campestris Fumarsäure und

[1] Annales de chim. 79, p. 267; 80, p. 273; 84, p. 257.
[2] Ebenda 85, p. 5.
[3] Compt. rend. 93, p. 926.
[4] Ebenda 37, p. 782.
[5] Journ. d. Pharm. et de Chim. 31, p. 440.
[6] Gaz. med. de Paris 1856, 6.
[7] Journ. de Pharm. et de Chim. 19, p. 190.

Bolley[1] ebendieselbe im Agaricus piperatus, sowie Oxalsäure in Clavaria flora nach. Propionsäure wurde von Bornträger[2] im Agaricus muscarius entdeckt.

Biltz untersuchte 1825 den Elaphomyces granulatus, später auch Böttcher[3], welcher darin einen als Schwammzucker bezeichneten Körper in grofsen Mengen fand. Rochleder erkannte denselben als Mannit, welchen auch Ludwig und Busse[4] fanden und Mykose nannten. Die von Biltz mit Gummi bezeichnete Substanz nannten die letzteren Mykogummi und den Inulin benannten Körper Mykoinulin. Inulin fand auch Hackenberger[5] im Boletus edulis. Von Marmé wurde in Lactarius piperatus und Clavaria crocea Inosit nachgewiesen.

Münz fand im Agaricus muscarius bis zu 10 Proz. Trehalose, im Agaricus campestris Mannit und beide Zuckerarten in noch vielen anderen Pilzen. Der Mannit wurde späterhin wiederholt, und zwar in sehr reichlichen Mengen, nachgewiesen, so von Thörner[6] im Agaricus integer; Bissinger[7] bestätigte sein Vorkommen in Elaphomyces granulatus. Ersterer fand daneben einen der Essigsäurereihe angehörenden Körper der Formel $C_{15}H_{30}O_2$, welchen letzterer als identisch mit einer von ihm aus dem Fett des Lactarius piperatus gewonnenen Säure erkannte. Bissinger wies ferner Buttersäure und Glycerin in demselben Pilze nach und isolierte einen Körper der Formel $C_{14}H_{30}O$.

Häufig ist Polyporus officinalis zum Gegenstand der Untersuchung geworden. Neben einer Abhandlung von Harz[8] über das darin enthaltene Harz sind es die Arbeiten von Fleury,[9] Masing,[10] Jahns[11] und besonders von Schmieder,[12] die hauptsächliches Interesse verdienen. Letzterer lieferte eine umfassende Analyse der Bestandtteile dieses Pilzes und berichtigte die früheren Arbeiten. Er isolierte aus

[1] Annalen d. Chemie u. Physik 86, p. 44.
[2] N. Jahresber. d. Pharm. 8, p. 222.
[3] Beitr. zur Chemie u. Physik 44, p. 123.
[4] Archiv d. Pharm. 189, p. 24.
[5] Naturhist. Skizzen über d. Pilze. Böhm.-Leipa 1867.
[6] Berl. Ber. 12, p. 1635.
[7] Archiv d. Pharm. 221, p. 321.
[8] Bull. de la Soc. Imper. des Natural. d. Moscou 1868.
[9] Journ. de Pharm. et de Chim. 4. p. 10, 202.
[10] Archiv d. Pharm. 5. R. B. 6, p. 111.
[11] Ebenda 221, p. 260.
[12] Ebenda 224, p. 642.

dem Lärchenschwamm Agarikol, Cholesterin, Cetylalkohol, zwei feste Kohlenwasserstoffe, einen flüssigen aromatischen Alkohol, Fettsäuren, Harze, Glykose, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Gerbsäure und Oxalsäure.

Von hervorragendem Interesse sind von jeher die Giftstoffe der Pilze gewesen. Schmiedeberg und Harnack[1] gelang es, das giftige Prinzip aus dem Agaricus muscarius, das „Muscarin", darzustellen und als ein Oxycholin zu charakterisieren.

Loesecke[2] fand in Agaricus oreades Blausäure, welche sich erst beim Liegen des Pilzes an der Luft nach einer gewissen Zeit bildet. Ponfick[3] konstatierte auf Grund physiologischer Untersuchungen die Giftigkeit der Helvella esculenta infolge eines Gehaltes an sogenanntem Blutgift. Zu denselben Resultaten gelangten Boehm[4] und Kültz, welche aus ihren Untersuchungen schlossen, dafs in der Speisemorchel Cholin enthalten sei. Boehm[5] unterwarf den Boletus luridus und Agaricus pantherinus einer eingehenden Analyse, isolierte neben anderen Substanzen aus den beiden Pilzen nach denselben benannte Säuren, Cholin und eine in ihren Wirkungen mit Muscarin übereinstimmende giftige Base. Champion[6] fand in einem unter dem Namen Fouh-ling im chinesischen Drogenhandel vorkommenden Pilze, Pachyma pinctorum, einen eigentümlichen Körper, welchen er Pachymose nannte und der nach seinen Untersuchungen ein stickstofffreies neutrales Glykosid zu sein scheint.

Über die in den Pilzen vorkommenden Farbstoffe sind unsere Kenntnisse sehr gering, so dafs sich allgemeiner verbreitete, die Pilze charakterisierende Pigmente, ähnlich wie bei den Blütenpflanzen das Chlorophyll und dessen Modifikationen, zur Zeit nicht aufstellen lassen.

Mit einem Bestandteile, welcher in Boletus cyanescens und einigen anderen Pilzen vorkommt und welcher in Berührung mit Luft eine tief indigoblaue Farbe annimmt, hat Ludwig[7] eine Reihe von Reaktionen angestellt, er vermochte jedoch nicht, das Chromogen zu isolieren. Thörner[8] schied aus Agaricus atrotomentosus einen dunkelbraunen

---

[1] Archiv exper. Pathol. 6, p. 101.
[2] Leipz. Apoth.-Zeit. 1871, p. 157.
[3] Virchow's Archiv d. med. Centr.-Ztg.
[4] Archiv d. Pharm. 224, p. 413.
[5] Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmacol. 19, p. 60.
[6] Chem. Centralbl. 3. F., 4.
[7] Archiv d. Pharm. 199, p. 107.
[8] Berl. Ber. 11, p. 533, und 12, p. 1630.

krystallisierenden Farbstoff, den er als ein Methyldioxynaphtochinon konstatierte.

Nach de Bary sind die Farbstoffe der Pilze entweder an Fettkörper gebunden und dann Inhaltsbestandteile, oder sie sind den Membranen eingelagert. Bachmann[1] nimmt dazu noch einen dritten Fall an, nämlich dafs die Färbung von einem Exkret herrührt, das auf der Zellhaut abgelagert ist, wie bei dem Farbstoff des Agaricus atrotomentosus und des Agaricus armillatus. Er zeigt ferner, dafs die Farbstoffe Inhaltsbestandteile sein können, ohne an Fette gebunden zu sein, wie bei Boletus scaber, weil dieselben mit Wasser ausziehbar sind. Derselbe fand aus einer Reihe von Untersuchungen 7 rote, 2 violette und 5 gelbe Pilzfarbstoffe, durch deren Kombination jedoch sich die Zahl der Färbungen bei den Pilzen noch mehr vergröfsert, als bei den Blütenpflanzen. Während nun die roten und violetten Farbstoffe sich insgesamt von den entsprechenden Blütenpigmenten unterscheiden, zeigt der gelbe Farbstoff z. B. bei Peziza Übereinstimmung mit dem sogenannten Anthoxanthin und möglicherweise nach Hansen[2] auch dessen Äthaliofiavin mit dem Pigment der Dahliablüten, dem sogenannten Anthochlor.

Es herrscht von den efsbaren Pilzen im allgemeinen die Ansicht, dafs dieselben einen hohen Nährwert besitzen, da deren Trockensubstanz reich an Eiweifssubstanzen ist und verhältnismäfsig grofse Mengen Phosphorsäure enthält. In Rücksicht auf den Nahrungswert hat u. a. Loesecke[3] eine Reihe von Pilzen untersucht. Er hebt im Vergleich zu vielen vegetabilischen Nahrungsmitteln und verschiedenen Fleischsorten den hohen Wert der Pilze als Nahrungsmittel hervor. Auch von anderen sind die Pilze wegen ihres Reichtums an Stickstoffsubstanz und Nährsalzen wiederholt als Ersatz für Fleisch empfohlen worden.

Diese günstige Meinung hierüber ist, wie in den letzten Jahren bewiesen wurde, nicht ganz zutreffend. Es ist bei der Beurteilung des Nährwertes nicht allein die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung, sondern auch die Verdaulichkeit sowie andere Umstände sind dabei mafsgebend. So hat Saltet[4] beim Champignon durch experimentelle Versuche nachgewiesen, dafs die Ausnutzung desselben im menschlichen

[1] Ber. d. d. bot. Ges. 4, p. 68, 1886.
[2] Verhandl. d. phys.-med. Ges. Würzburg N. F. 18, p. 4.
[3] Archiv d. Pharm. 209, p. 146.
[4] Archiv f. Hygiene 1885, B. 3, p. 443.

Darme eine sehr ungünstige ist, und er vermutet dasselbe von anderen eſsbaren Pilzen. Diese Vermutung bestätigte Stromer,[1] welcher, gleichzeitig mit den Versuchen Saltet's an Personen, einige künstliche Verdauungsversuche mit Boletus edulis durchführte und dadurch zu denselben Resultaten gelangte. Durch rationelle Vergleichung mit anderen Nahrungsmitteln unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, welcher auch den getrockneten Pilzen beim Kochen zum groſsen Teil wieder zugeführt wird, und welcher den Gehalt an Eiweifs, das überdies relativ schwer verdaulich ist, bedeutend herabmindert, kommt er zu der Ansicht, daſs den Pilzen der zugeschriebene hohe Nährwert allerdings nicht zukommt, dieselben jedoch als Ersatz der Gemüse die gröſste Beachtung verdienen.

Durch den Mangel an Chlorophyll, dessen Bildung für die übrigen Pflanzen so charakteristisch ist, und die dadurch bedingte Unmöglichkeit, Stärke zu erzeugen, einerseits und durch ihren anatomischen Bau andererseits weichen die Pilze in ihrer Ernährungsweise von allen übrigen Pflanzen wesentlich ab. Indem die Chlorophyllpflanzen von einfachen Verbindungen, von anorganischer Nahrung leben und ihr Protoplasma durch Zusammensetzung von Wasser, Kohlensäure und Ammoniak erzeugen, atmen sie Kohlensäure ein und Sauerstoff aus. Dagegen leben die Pilze, gleich den Tieren, von organischer Nahrung, von zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen, welche sie von anderen Organismen erhalten und zersetzen. Dabei atmen sie Sauerstoff ein und Kohlensäure aus. Es ist daher wiederholt von Botanikern und Zoologen[2] der Vorschlag gemacht worden, die Pilze ganz aus dem Pflanzenreiche zu entfernen und als ein besonderes Drittes zwischen Tier- und Pflanzenreich aufzustellen.

Nun hat Errera[3] auf Grund mikrochemischer und makrochemischer Untersuchungen in einer Anzahl von Basidiomyceten und Mucorineen einen Körper gefunden, der bis jetzt nur im Organismus der Tiere angetroffen wurde, nämlich das Glykogen. Dasselbe bietet nach seinen Ausführungen bei den Pilzen das Analogon zur Stärke bei den höheren Pflanzen. Sollte das Vorkommen dieses Körpers in diesen niederen Organismen auch weiterhin noch Bestätigung finden, so wird dadurch der oben

[1] Archiv f. Hygiene, 1885.
[2] Haeckel, Natürl. Schöpf.-Gesch. 1874, p. 415.
[3] Mém. de l'Acad. roy. de Belg. 37, 1885.

ausgesprochene Satz, dafs die Pilze mit den eigentlichen Pflanzen nicht zusammengestellt werden können, fernerhin gestützt.

In der vorliegenden Arbeit, zu welcher mich Herr Prof. Dr. Hilger veranlafste, habe ich zunächst die Mineralbestandteile folgender Pilze: Boletus edulis, Polysaccum pisocarpium und Cantharellus cibarius einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Von letzterer Pilzgattung geschah dies in Exemplaren dreier aufeinander folgender Entwickelungsstadien, um zu erfahren, ob das relative Alter der Pilze Unterschiede oder Regelmäfsigkeiten an Gehalt der Mineralbestandteile erkennen lasse.

Neben diesen Untersuchungen war beabsichtigt, über die organischen Bestandteile derselben Pilzgattungen Aufschlufs zu erhalten, speziell die Farbstoffe, Fette, über die vorhandenen Säuren, Kohlenhydrate u. s. w. Aufschluss zu erhalten. Die Resultate dieser Studien folgen im Nachstehenden.

Bestimmung der Mineralbestandteile und Trockensubstanz.

Wenn wir von einigen älteren, wenig zuverlässigen Angaben absehen, sind es hauptsächlich Kohlrausch,[1] Siegel,[2] Sokoloff[3] und Lösecke[4], denen wir mehrere Untersuchungen über die Mineralbestandteile der Pilze verdanken. Eine genaue Analyse der Asche von Lactarius piperatus führte Bissinger in seiner oben erwähnten Arbeit aus und bestimmte die Bestandteile des in Wasser löslichen und des in Wasser unlöslichen Teiles in getrennten Portionen. Schmieder gibt in seiner Arbeit über die chemischen Bestandteile des Polyporus officinalis eine Übersicht der Aschenbestandteile desselben.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah, wie folgt: Aus dem Wasserverlust, welchen die frischen zunächst an der Luft und dann bei 100° getrockneten Pilze erfuhren, wurde der Gehalt an Trockensubstanz bestimmt. Von dieser wurden 10 bis 15 g in einer Platinschale bei möglichst niederer Temperatur und in möglichst kurzer Zeit, bis die Kohle eben alle verbrannt und der Rückstand (infolge Mangangehaltes) grünlich geworden war, in der Muffel verascht. Die gewonnene Asche

[1] Kohlrausch, Dissertat. über einige efsbare Pilze und ihren Nahrungswert. Göttingen 1867.

[2] Siegel, Dissertat. über efsb. Pilze. Göttingen 1870.

[3] Analyses des Champ. etc. Petersbourg 1870.

[4] Archiv d. Pharm. 9, p. 133.

wurde nach den Angaben von Bunsen[1] in Wasser suspendiert, mit Kohlensäure gesättigt, die Masse zur Trockne gebracht, längere Zeit bei 160° erhitzt, um gebildete Bicarbonate wieder zu zerlegen, und diese so vorbereitete Asche schliefslich gewogen. Nach Abzug des in Salzsäure unlöslichen Teiles, also in der „Reinasche", wurde sodann die Menge des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Teiles bestimmt. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der dabei gewonnenen Resultate.[2]

Tabelle I.

Gehalt an Trockensubstanz und Reinasche in letzterer, sowie Angabe des in Wasser löslichen und des darin unlöslichen Teiles der Asche.

Namen	Trocken-substanz %	Reinasche %	in Wasser löslich %	in Wasser unlöslich %
Boletus edulis. . . .	9,20	7,32	94,011	5,988
Polysacc. pisoc. . . .	—	5,28	88,306	11,693
Canthar. cib. 1. . . .	10,33	9,99	93,095	6,904
Canthar. cib. 2. . . .	9,21	10,40	92,650	7,349
Canthar. cib. 3. . . .	8,94	10,50	92,350	7,649

Daraus ist ersichtlich, dafs mit dem Alter der Pilze der Gehalt an Trockensubstanz abnimmt, während disse sich an Mineralstoffen anreichert und die letzteren wieder mit zunehmender Entwickelung in geringem Mafse an Löslichkeit in Wasser verlieren. Der bedeutende Wassergehalt beziehungsweise die geringe Menge der Trockensubstanz in den Pilzen sind aus allen früheren Untersuchungen bekannte Thatsachen und werden auch durch obige Resultate bestätigt. Wie bereits erwähnt wurde, hat Saltet diese Ergebnisse im Verein mit der Erkenntnis der relativ ungünstigen Verdaulichkeit der Eiweifssubstanz in das richtige Licht gestellt.

Von den Bestandteilen in den Aschen der drei Pilze, welche die qualitative Analyse ergab, verdienen einige Elemente besonders hervorgehoben zu werden, nämlich Kupfer, Lithium, Mangan und zuletzt Aluminium.

[1] Bunsen, Anleit. zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. Heidelberg.

[2] Die aufeinander folgenden Entwickelungstadien bei Cantharellus cibarius sind hier und in den folgenden Tabellen mit den Ziffern 1, 2 und 3 bezeichnet.

Das Lithium wurde spektralanalytisch bestimmt, indem ein Teil des wässerigen Auszuges der Asche nach Entfernung der Phosphorsäure durch Baryt mit Salzsäure zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Ätheralkohol behandelt wurde. Dieser hinterliefs nach dem Verdunsten Spuren eines Rückstandes, der bei spektralanalytischer Untersuchung sowohl die glänzende karminrote Linie α bei 32 als auch die schwächere orangefarbene Linie β bei 45 deutlich erkennen liefs.

Das Kupfer wurde in folgender Weise nachgewiesen: Bei der Fällung der salzsauren Lösung der Asche mit Ammoniak zeigte das Filtrat eine auffallend bläuliche Färbung. Dasselbe wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt. Erst nachdem die bräunlich gefärbte Flüssigkeit einige Stunden lang digeriert worden war, klärte sie sich und liefs das schwarze Schwefelmetall fallen. Dieses wurde in Salpetersäure gelöst, das gewonnene Nitrat in Chlorid übergeführt und aus der Lösung desselben das Metall vermittelst Zink im Platintiegel niedergeschlagen. Da das Kupfer nach dem Gange der Analyse als Carbonat aufgefunden wurde, so mufs angenommen werden, dafs es in der Pflanze ursprünglich an organische Säuren gebunden war. Die unten folgenden Resultate der Aschenanalysen zeigen die Gegenwart des Kupfers in wägbarer Menge, eine Thatsache, welche bisher noch nicht festgestellt war.

Besonders erwähnenswert bleibt noch der Aluminiumgehalt von Polysaccum und Boletus edulis.

Die quantitativen Analysen wurden nach der Methode von Bunsen (s. o.) unter Modifikation des in Salzsäure löslichen Teiles nach dem von Prof. Dr. Hilger angewandten Verfahren ausgeführt. Nachdem zu diesem Zwecke von den verschiedenen Pilzen und Altersstadien derselben in der oben angegebenen Art gröfsere Quantitäten von Asche hergestellt waren, wurden jedesmal 3 bis 8 g abgewogen und darin in getrennten Portionen die Bestandteile des wasserlöslichen und des salzsäurelöslichen Teiles bestimmt. Was sich in Salzsäure nicht löste (Sand und Unreinigkeiten), wurde in Abzug gebracht und der Rest als Reinasche bezeichnet.

Analyse des in Wasser löslichen Teiles.

Chlor, Schwefelsäure und Kieselsäure werden in der gebräuchlichen Weise bestimmt, die Phosphorsäure nach dem von Wagner[1] mit-

[1] Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, p. 289.

geteilten, abgekürzten Verfahren, und die Summe der Alkalien nach Entfernung der Phosphorsäure mittels Baryumhydroxyd gleichfalls nach bekannter Methode, indem das Kalium als Platindoppelsalz und das Natrium aus der Differenz bestimmt wird. Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht am besten nach Bunsen[1] durch Berechnung aus der zur Neutralisation der gefundenen Basen fehlenden Säuremenge.

Analyse des in Salzsäure löslichen Teiles.

Dieselbe beruht im wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit der Phosphate in verdünnter Essigsäure. Das im Wasser Unlösliche wird mit Salzsäure digeriert und nach Abscheidung der Kieselsäure aus der salzsauren Lösung dieselbe mit Ammoniak in geringem Überschufs versetzt. Es werden die Phosphate des Calciums, Magnesiums, Eisens, Mangans und Aluminiums gefällt, während im Filtrat die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Kupfers (eventl. auch Mangans) enthalten sind, welche in der ursprünglichen Pflanze in Form von organischen (äpfelsauren, oxalsauren u. a.) Salzen vorhanden waren. Die gefällten Phosphate werden nun auf dem Filter mit warmer verdünnter Essigsäure digeriert, welche nur Calcium- und Magnesiumphosphat aufnimmt, während Eisen-, Mangan- und Aluminiumphosphat ungelöst zurückbleiben. Es zerfällt sonach dieser Teil der Analyse in drei Abteilungen.

1. Analyse des Filtrates vom Ammoniakniederschlag.

Es wird zunächst das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, wie oben angegeben, abgeschieden und als metallisches Kupfer gewogen. Die Bestimmung des Calciums und Magnesiums im Filtrat vom Schwefelkupfer geschieht nach den bekannten Methoden.

2. Analyse der in Essigsäure löslichen Phosphate.

Dieser Teil wird in zwei Portionen geteilt und in der einen die Phosphorsäure nach dem Wagner'schen Verfahren bestimmt; in der anderen wird das Calcium durch Ammoniumoxalat und im Filtrat davon das Magnesiumphosphat als solches durch Zusatz von Ammoniak gefällt.

3. Analyse der in Essigsäure unlöslichen Phosphate.

Nachdem das Gesamtgewicht derselben bestimmt ist, wird die Masse mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und aus der salzsauren oxy-

[1] Bunsen, Anleit. zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. Heidelberg.

dierten Lösung das Eisen und Aluminium als basische Acetate abgeschieden. Im Filtrat dieser wird Mangan durch Natriumcarbonat gefällt; Aluminium wurde vom Eisen durch chemisch reine Kalilauge getrennt. Da diese Metalle unter den gegebenen Bedingungen nur in Form von Phosphaten vorliegen können, so wird die Phosphorsäure auf die Formel $(Me_2)(PO_4)_2$ berechnet.

Von jeder Pilzasche wurde in einer besonderen Probe die Gesamtmenge der Phosphorsäure bestimmt und auf diese Weise die Richtigkeit der durch Addition aus den Einzelbestimmungen erhaltenen Säuremenge kontrolliert.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Aschentabelle in Prozenten, aufserdem wurden zwei neuere von Schmieder und Bissinger (s. oben) ausgeführte Analysen zum Vergleiche angereiht.

Tabelle II.

Prozentische Zusammenstellung der Mineralbestandteile in den Pilzaschen.

Namen	HCl	SO_3	P_2O_5	CO_2	SiO_2	K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	MgO	CuO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O
Boletus edulis. .	5,69	11,71	23,66	4,15	0,06	50,00	2,36	Spur.	0,20	1,64	0,06	0,14	0,21	0,0
Polysacc. pisoc. .	1,04	2,31	21,43	10,36	1,63	54,34	3,45	„	0,11	2,30	0,03	0,94	0,13	1,3
Canthar. cib. 1. .	0,83	1,65	13,10	18,92	0,24	58,99	2,80	„	0,49	1,92	0,02	0,24	0,03	—
Canthar. cib. 2. .	0,48	1,31	13,26	19,11	0,46	58,78	2,57	„	0,48	1,74	0,02	0,64	0,09	—
Canthar. cib. 3. .	0,19	0,41	12,08	21,01	0,48	60,31	1,39	„	0,62	1,72	0,03	0,65	0,04	—
Lactarius pip.[1] .	1,23	4,78	12,94	16,50	3,68	50,31	6,79	—	0,69	1,26	—	4,40	0,25	—
Polyporus off.[2] .	4,56	2,10	16,11	18,22	2,33	29,87	3,65	—	3,30	16,15	—	2,38	—	—

Diese Zusammenstellung gibt der Thatsache, auf welche schon wiederholt hingewiesen worden ist, Ausdruck, dafs den Pilzen ein verhältnismäfsig hoher Gehalt an Phosphorsäure und Kali zukommt, während alle anderen Bestandteile (eine Ausnahme macht u. a. Polypor. off. mit 16,15 Proz. MgO) dagegen ganz bedeutend zurücktreten. Schon Cailletet[3] hebt die Eigenschaften der Pilze, Phosphorsäure besonders reichlich zu assimilieren, hervor. Dabei unterliegt die Menge derselben grofsen Schwankungen, wenn man die Aschen der verschiedenen Pilze mit einander vergleicht.

[1] Nach Bissinger.
[2] Nach Schmieder.
[3] Compt. rend. T. 82, p. 1205.

Siegel fand in der Asche von Boletus edulis 20,12 Proz. Phosphorsäure, Stromer bei demselben Pilz in 6,39 g Reinasche 1,6 g P_2O_5, d. h. 25,04 Proz., welche Mengen der in dieser Arbeit gefundenen Phosphorsäure der Asche des Boletus sehr nahe kommen. Auffallend höheren Gehalt gibt Siegel dagegen im Cantharellus cibarius an, dessen Asche nach seinen Analysen 31,32 Proz. Phosphorsäure enthält, während hier bei demselben Pilze nur 12 bis 13 Proz. gefunden wurden. In der Morchel sind nach seinen Angaben sogar 37,75 Proz. und nach Kohlrausch 39,03 Proz. vorhanden.

Vergleicht man die einzelnen Aschenbestandteile des Cantharellus cibarius in den drei Entwickelungsstufen, so macht sich eine auffallende Abnahme des Gehaltes an Chlor und Schwefelsäure mit zunehmendem Alter bemerkbar. Dasselbe gilt auch von der Phosphorsäure im letzten Stadium, während die Summe der Alkalien kaum Schwankungen unterliegt. Der Kieselsäuregehalt nimmt mit steigendem Alter etwas zu, ebenso Kupfer und Eisen. Bei den übrigen Bestandteilen treten durchgreifende Regelmäßigkeiten nicht auf. Bemerkenswert ist noch der wechselnde Gehalt an Kieselsäure bei den einzelnen Pilzen.

Wie die Zusammenstellung der nächsten Tabelle (Tab. III.) zeigt, tritt der Gehalt an wasserunlöslicher Phosphorsäure durchschnittlich um etwa den dritten Teil gegen die Menge der in Wasser löslichen zurück.

Tabelle III.

Übersicht des Gehaltes an wasserlöslicher und an wasserunlöslicher Phosphorsäure.

Namen	In Wasser lösliche P_2O_5	In Wasser unlösliche P_2O_5	Gesamt-P_2O_5
Bolet. edulis	20,025	3,640	23,665
Polysacc. pisoc.	15,882	5,556	21,438
Canthar. cib. 1.	9,559	3,546	13,105
Canthar. cib. 2.	9,735	3,533	13,268
Canthar. cib. 3.	8,808	3,278	12,086
Lactar. pip.[1]	11,52	1,42	12,94

Was das Verhältnis des an organische Säuren und des an Phosphorsäure gebundenen Calciums und Magnesiums betrifft (s. Tab. IV), so ist

[1] Nach Bissinger.

ersichtlich, dafs bei Cantharellus cibarius und Polysaccum pisocarp. das Calcium vorherrschend an organische Säuren gebunden ist, während das Magnesium in Form von Phosphat vorherrscht.

Tabelle IV.

Übersicht des an organische Säuren und des an Phosphorsäure gebundenen Calciums und Magnesiums.

Namen	An organische Säuren gebunden		An Phosphorsäure gebunden	
	CaO	MgO	CaO	MgO
Boletus edulis . . .	—	—	0,205	1,641
Polysacc. pisoc. . . .	—	0,103	0,115	2,198
Canthar. cib. 1. . . .	0,319	0,194	0,174	1,733
Canthar. cib. 2. . . .	0,405	0,182	0,078	1,560
Canthar. cib. 3. . . .	0,539	0,365	0,080	1,362

Bei Boletus edulis ist die ganze Menge des darin vorhandenen Calciums und Magnesiums an Phosphorsäure gebunden, doch herrscht auch hier die Magnesia vor.

Hieran schliefsen sich die Tabellen V bis IX (auf den Seiten 13—17), welche eine genaue Zusammenstellung des Ganges der Analyse und der dabei gewonnenen Resultate geben.

Farbstoff von Polysaccum pisocarpium.

Polysaccum pisocarpium findet sich im Spätherbste in Kiefernwaldungen mit sandigem Boden und besteht aus einem rundlichen oder birnförmigen, bei der Reife dunkelbraun werdenden Fruchtkörper von etwa Faustgröfse mit kurzem, kaum sichtbarem, oft kräftigem Stiele und derber, als Peridie bezeichneter differenzierter Rinde. Das Innere besteht aus einer gekammerten fruktifizierenden Gewebemasse, der sogenannten Gleba. Die einzelnen Kammern, die Peridiolen, liegen als rundliche, bei der Reife bis zu Erbsengröfse heranwachsende, Körperchen in den Maschen der Gleba und sind von einem dichten Gymeniumknäuel ausgefüllt.

Bei der Entwickelung gelangen zuerst die oberen Partien zur Reife und können bei äufserer Verletzung, wobei die trockene Peridie abbröckelt, bereits die Sporenmasse entlassen, während der basale Teil sich noch in unentwickelterem Zustande befindet.

Tabelle V.

Übersicht des Ganges der Analyse und Zusammmenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Boletus edulis.

8,0338 Rohasche nach der Behandlung mit Kohlensäure.

				7,5108 Reinasche gaben:	100 Teile Reinasche gaben:
		Es gaben:	200 ccm gaben:		
In Salzsäure unlöslich: 0,5230, also Reinasche: 7,5108	In Wasser löslich: 7,0610 = 94,011 Proz. Wässerige Lösung auf 200 ccm gebracht	30 ccm 0,2517 AgCl = 0,0642 HCl	0,4280 HCl	0,4280 HCl	5,698 HCl
		30 „ 0,3837 aSO_4 = 0,1320 SO_3	0,8800 SO_3	0,8800 SO_3	11,716 SO_3
		10 „ 0,1177 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0752 P_2O_5	1,5040 P_2O_5	1,5040 P_2O_5	20,025 P_2O_5
		40 „ 0,0007 SiO_2	0,0035 SiO_2	0,0035 SiO_2	0,046 SiO_2
		30 „ 0,9425 KCl + NaCl = 0,0502 NaCl = 0,0266 Na_2O	0,1773 Na_2O	0,1773 Na_2O	2,366 Na_2O
		30 „ 2,9043 K_2PtCl_6 = 0,8923 KCl = 0,5634 K_2O	3,7560 K_2O	3,7560 K_2O	50,007 K_2O
			0,3122 CO_2	0,3122 CO_2	4,156 CO_2
			Spuren Li_2O	Spuren Li_2O	Spuren Li_2O
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich: 0,4498 = 5,988 Proz.		0,0012 SiO_2	0,0012 SiO_2	0,015 SiO_2
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0040 Cu = 0,005 CuO		0,0050 CuO	0,066 CuO
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: Spuren CO_2		Spuren CO_2	Spuren CO_2
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0154 CaO		0,0154 CaO	0,205 CaO
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,3424 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1233 MgO		0,1233 MgO	1,641 MgO
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,3862 $Mg_2P_2O_7$ = 0,2470 P_2O_5		0,2470 P_2O_5	3,288 P_2O_5
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0561 Gesamtgewicht = $FePO_4$ + $AlPO_4$ + $MnPO_4$		0,0107 Fe_2O_3	0,142 Fe_2O_3
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0107 Fe_2O_3 = 0,0201 $FePO_4$ = 0,0095 P_2O_5		0,0020 Al_2O_3	0,026 Al_2O_3
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0020 Al_2O_3 = 0,0047 $AlPO_4$ = 0,0027 P_2O_5		0,0160 Mn_2O_3	0,213 Mn_2O_3
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0233 Mn_3O_4 = 0,0160 Mn_2O_3 = 0,0303 $MnPO_4$ = 0,0143 P_2O_5		0,0265 P_2O_5	0,352 P_2O_5
					99,955

Tabelle VI.

Übersicht des Ganges der Analyse und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Polysaccum pisocarpium.

5,2732 Rohasche nach der Behandlung mit Kohlensäure.

				200 ccm gaben:	4,3400 Reinasche gaben:	100 Teile Reinasche gaben:
In Salzsäure unlöslich: 0,9332, also Reinasche: 4,3400	In Wasser löslich: 3,8325 = 88,306 Proz	Wässerige Lösung auf 200 cc gebracht	Es gaben:			
			30 ccm 0,0269 AgCl = 0,0068 HCl	0,0453 HCl	0,0453 HCl	1,043 HCl
			30 „ 0,0442 $BaSO_4$ = 0,0151 SO_3	0,1006 SO_3	0,1006 SO_3	2,317 SO_3
			30 „ 0,1617 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1034 P_2O_5	0,6893 P_2O_5	0,6893 P_2O_5	15,882 P_2O_5
			30 „ 0,0037 SiO_2	0,0246 SiO_2	0,0246 SiO_2	0,564 SiO_2
			30 „ 0,6030 KCl + NaCl = 0,0425 NaCl = 0,0225 Na_2O	0,1500 Na_2O	0,1500 Na_2O	3,455 Na_2O
			1,8271 K_2PtCl_6 = 0,5605 KCl = 0,3538 K_2O	2,3586 K_2O	2,3586 K_2O	54,345 K_2O
				Spuren Li_2O	Spuren Li_2O	Spuren Li_2O
				0,4440 CO_2	0,4440 CO_2	10,230 CO_2
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich: 0,5075 = 11,693 Proz.			0,0464 SiO_2	0,0464 SiO_2	1,069 SiO_2
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag	0,0015 Cu = 0,0017 CuO		0,0017 CuO	0,039 CuO
			0,0127 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0045 MgO		0,0045 MgO	0,103 MgO
			0,0059 CO_2		0,0059 CO_2	0,135 CO_2
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages	0,0050 CaO		0,0050 CaO	0,115 CaO
			0,2648 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0954 MgO		0,0954 MgO	2,198 MgO
			0,1746 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1117 P_2O_5		0,1117 P_2O_5	2,573 P_2O_5
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages	0,2230 Gesamtgewicht = $FePO_4$ + $AlPO_4$ + $MnPO_4$			
			0,0085 Mn_3O_4 = 0,0058 Mn_2O_3 = 0,0110 $MnPO_4$ = 0,0052 P_2O_5		0,0058 Mn_2O_3	0,133 Mn_2O_3
			0,0410 Fe_2O_3 = 0,0773 $FePO_4$ = 0,0363 P_2O_5		0,0410 Fe_2O_3	0,944 Fe_2O_3
			0,0590 Al_2O_3 = 0,1411 $AlPO_4$ = 0,0880 P_2O_5		0,0590 Al_2O_3	1,359 Al_2O_3
					0,1295 P_2O_5	2,983 P_2O_5
						99,488

Tabelle VII.

Übersicht des Ganges der Analyse und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Cantharellus cibarius 1.

3,5421 Rohasche nach der Behandlung mit Kohlensäure.

			200 ccm gaben:	3,0400 Reinasche gaben:	100 Teile Reinasche gaben:
In Salzsäure unlöslich: 0.5021, also Reinasche: 3,0400	In Wasser löslich: 2,8301 = 93.095 Proz. Wässerige Lösung auf 200 ccm gebracht	Es gaben:			
		30 ccm 0,0152 AgCl = 0,0038 HCl	0,0253 HCl	0,0253 HCl	0.832 HCl
		30 „ 0,0222 $BaSO_4$ = 0,0076 SO_3	0,0503 SO_3	0,0503 SO_3	1,654 SO_3
		30 „ 0,0682 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0436 P_2O_5	0,2906 P_2O_5	0,2906 P_2O_5	9,559 P_2O_5
		30 „ 0,0005 SiO_2	0,0033 SiO_2	0,0033 SiO_2	0,108 SiO_2
		30 „ 0,4505 KCl + NaCl = 0,0243 NaCl = 0,0128 Na_2O	0,0853 Na_2O	0,0853 Na_2O	2,805 Na_2O
		30 „ 1.3874 K_2PtCl_6 = 0,4262 KCl = 0,2690 K_2O	1,7933 K_2O	1,7933 K_2O	58.990 K_2O
			Spuren Li_2O	Spuren Li_2O	Spuren Li_2O
			0,5612 CO_2	0,5612 CO_2	18,460 CO_2
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich: 0.2099 = 6,904 Proz.		0,0042 SiO_2	0,0042 SiO_2	0,138 SiO_2
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0005 Cu = 0,0006 CuO		0,0006 CuO	0,019 CuO
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0097 CaO		0,0097 CaO	0,319 CaO
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0166 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0059 MgO		0,0059 MgO	0,194 MgO
		Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0141 CO_2		0,0141 CO_2	0,464 CO_2
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0053 CaO		0,0053 CuO	0,174 CaO
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,1464 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0527 MgO		0,0527 MgO	1,733 MgO
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,1566 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1002 P_2O_5		0,1002 P_2O_5	3,296 P_2O_5
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0166 Gesamtgewicht = $FePO_4$ + $MnPO_4$		0,0075 Fe_2O_3	0,246 Fe_2O_3
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0010 Mn_3O_4 = 0,0010 Mn_2O_3 = 0,0019 $MnPO_4$ = 0,0089 P_2O_5		0,0010 Mn_2O_3	0,032 Mn_2O_3
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0075 Fe_2O_3 = 0,0143 $FePO_4$ = 0,0067 P_2O_5		0,0076 P_2O_5	0,250 P_2O_5
					99,273

Tabelle VIII.

Übersicht des Ganges der Analyse und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Cantharellus cibarius 2.

7,1972 Rohasche nach der Behandlung mit Kohlensäure.

				200 ccm gaben:	6,3950 Reinasche gaben:	100 Teile Reinasche gaben:
In Salzsäure unlöslich: 0,8022, also Reinasche: 6,3950	In Wasser löslich: 5,9250 92,650 Proz. Wasserige Lösung auf 200 ccm gebracht	Es gaben:	30 ccm 0,0183 AgCl = 0,0046 HCl	0,0310 HCl	0,0310 HCl	0,484 HCl
			30 „ 0,0366 $BaSO_4$ = 0,0125 SO_3	0,0838 SO_3	0,0838 SO_3	1,310 SO_3
			30 „ 0,1453 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0934 P_2O_5	0,6226 P_2O_5	0,6226 P_2O_5	9,735 P_2O_5
			30 „ 0,0022 SiO_2	0,0149 SiO_2	0,0149 SiO_2	0,232 SiO_2
			30 „ {0,9552 KCl + NaCl = 0,0624 NaCl = 0,0247 Na_2O {2,9090 K_2PtCl_6 = 0,8928 KCl = 0,5641 K_2O	0,1648 Na_2O 3,7606 K_2O	0,1648 Na_2O 3,7606 K_2O	2,577 Na_2O 58,789 K_2O
				Spuren Li_2O	Spuren Li_2O	Spuren Li_2O
				1,1885 CO_2	1,1885 CO_2	18,584 CO_2
	In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich: 0,4700 = 7,349 Proz.			0,0148 SiO_2	0,0148 SiO_2	0,231 SiO_2
		Im Filtrate vom Ammoniakniederschlag	{0,0013 Cu = 0,0016 CuO		0,0016 CuO	0,025 CuO
			{0,0259 CaO		0,0259 CaO	0,405 CaO
			{0,0325 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0117 MgO		0,0117 MgO	0,182 MgO
			{0,0339 CO_2		0,0339 CO_2	0,530 CO_2
		In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages	{0,0050 CaO		0,0050 CaO	0,078 CaO
			{0,2800 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0998 MgO		0,0998 MgO	1,560 MgO
			{0,2875 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1839 P_2O_5		0,1839 P_2O_5	2,875 P_2O_5
		In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages	{0,0899 Gesamtgewicht = $FePO_4$ + $MnPO_4$ {0,0059 Mn_3O_4 0,0061 Mn_2O_3 0,0116 $MnPO_4$ = 0,0055 P_2O_5		0,0413 Fe_2O_3	0,645 Fe_2O_3
					0,0061 Mn_2O_3	0,092 Mn_2O_3
			0,0413 Fe_2O_3 = 0,0775 $FePO_4$ = 0,0366 P_2O_5		0,0421 P_2O_5	0,658 P_2O_5
						98,992

Tabelle IX.

Übersicht des Ganges der Analyse und Zusammenstellung der dabei gewonnenen Resultate von der Asche im Cantharellus cibarius 3.

			Es gaben:	200 ccm gaben:	5,6935 Reinasche gaben:	100 Teile Reinasche gaben:
6,2396 Rohasche nach der Behandlung mit Kohlensäure.		In Wasser löslich: 5,2580 = 92,350 Proz.	30 ccm 0,0136 AgCl = 0,0033 HCl	0,0112 HCl	0,0112 HCl	0,196 HCl
			30 „ 0,0192 $BaSO_4$ = 0,0070 SO_3	0,0236 SO_3	0,0236 SO_3	0,414 SO_3
			30 „ 0,1210 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0773 P_2O_5	0,5015 P_2O_5	0,5015 P_2O_5	8,808 P_2O_5
			30 „ 0,0022 SiO_2	0,0146 SiO_2	0,0146 SiO_2	0,256 SiO_2
		Wässerige Lösung auf 200 ccm gebracht	30 „ 0,8388 KCl + NaCl = 0,0228 NaCl = 0,0119 Na_2O	0,0793 Na_2O	0,0793 Na_2O	1,392 Na_2O
			30 „ 2,6560 K_2PtCl_6 = 0,8160 KCl = 0,5151 K_2O	3,4340 K_2O	3,4340 K_2O	60,314 K_2O
				Spuren Li_2O	Spuren Li_2O	Spuren Li_2O
				1,1417 CO_2	1,1417 CO_2	20,032 CO_2
	In Salzsäure unlöslich: 0,5461, also Reinasche: 5,6935			0,0132 SiO_2	0,0132 SiO_2	0,231 SiO_2
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich: 0,4355 = 7,649 Proz.	Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0016 Cu = 0,0020 CuO		0,0020 CuO	0,035 CuO
			Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0307 CaO		0,0307 CaO	0,539 CaO
			Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0596 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0214 MgO		0,0214 MgO	0,365 MgO
			Im Filtrat vom Ammoniakniederschlag: 0,0546 CO_2		0,0546 CO_2	0,958 CO_2
			In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0046 CaO		0,0046 CaO	0,080 CaO
			In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,2182 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0786 MgO		0,0786 MgO	1,362 MgO
			In dem in Essigsäure löslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,2370 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1516 P_2O_5		0,1516 P_2O_5	2,662 P_2O_5
			In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0750 Gesamtgewicht = $FePO_4$ + $MnPO_4$		0,0373 Fe_2O_3	0,655 Fe_2O_3
			In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0022 Mn_3O_4 = 0,0023 Mn_2O_3 = 0,0043 $MnPO_4$ = 0,0020 P_2O_5		0,0023 Mn_2O_3	0,040 Mn_2O_3
			In dem in Essigsäure unlöslichen Teil des Ammoniakniederschlages: 0,0373 Fe_2O_3 = 0,0705 $FePO_4$ = 0,0331 P_2O_5		0,0351 P_2O_5	0,616 Fe_2O_3
						98,975

Der Farbstoff wurde dem Pilze auf folgende Weise entzogen:

Der trocken zerriebene und möglichst reife Polysaccum, welcher dann ein leichtes dunkelbraunes Pulver darstellt, wurde mit Alkohol ausgezogen und diese Operation so oft wiederholt, bis der ablaufende Alkohol beinahe farblos war. Der nach Abdestillation desselben verbleibende Rückstand enthielt noch Fette beigemengt und wurde zur Entfernung derselben mit Äther, welcher den Farbstoff nicht löst, behandelt, dann die rückbleibende bröckelige Masse mit Wasser aufgenommen und die intensiv dunkelbraun gefärbte Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich der Farbstoff von der überstehenden weingelben, klaren Flüssigkeit sehr schön abgesetzt und konnte leicht durch Filtration getrennt werden.

Das Filtrat zeigte gegen Fehling'sche Lösung schwaches Reduktionsvermögen, welches beim Eindampfen der Lösung infolge Invertierung durch die beigemengte Salzsäure bedeutend vermehrt wurde. Es ist also wahrscheinlich ein der Inversion fähiger Zucker vorhanden. Krystallinische oder andere Stoffe konnten aus der Flüssigkeit nicht erhalten werden.

Der auf dem Filter zurückbleibende Farbstoff wurde nun zuerst auf Thonplatten, dann über Schwefelsäure getrocknet und mit siedendem absoluten Alkohol behandelt, welcher den gröfsten Teil desselben aufnahm. Nach Verdunsten des Alkohols hinterblieb der Farbstoff als amorphe, halb glasige, dunkelbraun bis schwarz gefärbte Masse. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, dieselbe in eine krystallinische Form zu bringen. Eisessig, Aceton und absoluter Alkohol lösen dieselbe auf, hinterlassen aber stets einen amorphen Rückstand, ohne dafs vor der vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels eine Abscheidung stattfindet. In Kalilauge und Ammoniak ist der Körper mit dunkelrotbrauner Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit derselben Farbe wie in Wasser. Erwärmt man die wässerige Lösung, so tritt ein angenehmer Geruch auf, der auch dem Farbstoffe selbst in geringerem Mafse eigen ist. In Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er vollständig unlöslich, wird aber aufser von den oben erwähnten Lösungsmitteln von Glycerin aufgenommen.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimiert der Körper zum Teil in rotbraunen Tropfen von intensivem Teergeruch unter Hinterlassung einer porösen Kohle, die, auf dem Platinblech geglüht, geruchlos verbrennt.

Destilliert man die wässerige Lösung, so erhält man ein farbloses Destillat von schwachem, angenehmem Geruch, welches beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläfst. Der Farbstoff ist also mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Bei einer Temperatur von 110 bis 120° verliert er, ohne Zersetzung zu erleiden, 9 Proz. Wasser.

Durch Alkalicarbonate, Calciumchlorid, Baryumchlorid, Magnesiumsulfat und Eisenchlorid werden die Lösungen des Farbstoffs nicht verändert. Mit den Salzen der Schwermetalle entstehen meist Fällungen in der mit einer Spur Ammoniak versetzten Lösung des Farbkörpers:

Alaun erzeugt einen dunkelbraunen,
Bleiacetat einen rotbraunen, flockigen,
Zinnchlorid einen schmutzig rotbraunen,
Quecksilberchlorid einen sepiafarbenen,
Kupfersulfat einen hellbraunen,
Silbernitrat einen schön rot gefärbten und
Platinchlorid einen olivengrünen Niederschlag.

Im Spektralapparat beobachtet, zeigt die alkoholische Lösung des Farbstoffs vom Blau beginnend bis über Violett hinaus ein Absorptionsband bei den Linien F bis H. Wird mit Ammoniak oder einer Spur Alkali versetzt, so dehnt sich die Absorption etwas weiter nach E hin aus, und bei Gegenwart des letzteren erscheint aufserdem noch ein schwaches Band im Gelb bei D.

Der Farbstoff, welcher nicht absolut frei von Mineralbestandteilen hergestellt werden konnte, frei von Stickstoff, Schwefel, Phosphor ist, lieferte bei der Verbrennung:

0,2290 g bei 110 bis 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom (nach Abzug der Asche):

0,5275 CO_2 = 62,27 Proz. C
0,0865 H_2O = 4,19 „ H.

0,2046 g derselben Substanz gaben:

0,4667 CO_2 = 62,17 Proz. C
0,0770 H_2O = 4,15 „ H.

Der Körper besteht also im Mittel aus:

62,22 Proz. C,
4,17 „ H.
33,61 „ O.

Einwirkung von Salpetersäure auf den Farbstoff.

0,5 g des feingepulverten Farbstoffes wurden in einem Kolben mit 150 g einer Mischung aus 1 Vol. Salpetersäure von spez. Gewicht 1,3 und 2 Vol. Wasser im Dampfbade gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit begann der in der Flüssigkeit suspendierte Farbstoff sich zu verändern und nach Verlauf von etwa 6 Stunden war er in ein rotes, sandiges Pulver verwandelt, welches sich am Boden niedersetzte, während ein anderer Teil desselben, nach der rotgelben Farbe zu urteilen, welche die überstehende Flüssigkeit angenommen hatte, in Lösung gegangen war. Ein Teil dieser Lösung wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium versetzt, wodurch sogleich ein Niederschlag von Calciumoxalat entstand. In dem abfiltrierten rot gefärbten Produkt konnte, nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, Stickstoff nachgewiesen werden. Das Filtrat wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, wodurch die rotgelbe Farbe in eine rein gelbe überging, und zur Trockne gebracht, sodann der Rückstand, um auf Pikrinsäure zu prüfen, mit Äther extrahiert, der einen mit gelber Farbe gelösten Körper aufnahm. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine undeutliche Krystallmasse von gelber Farbe. Wurde eine Probe davon mit einer Lösung von Cyankalium erwärmt, so entstand die charakteristische granatrote Färbung der sog. Isopurpursäure. Einige Krystalle, auf Platinblech erhitzt, zeigten eine schwache Verpuffung und besafsen intensiv bitteren Geschmack. Ebenso konnten die Eigenschaften der Pikrinsäure, tierische Faser schön gelb zu färben, an diesem Körper festgestellt werden.

Es waren somit durch Einwirkung der Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet worden.

Die verhältnismäfsig geringen Mengen des zu Gebote stehenden Materials wurden dazu benutzt, Anhaltspunkte über die Konstitution dieses Farbstoffes zu erhalten. Oxydierende Agentien, Chromsäure, Kaliumpermanganat, wirkten sehr energisch ein und lieferten keine greifbaren Produkte. Mit Phosphorpentachlorid war der Körper reaktionsfähig, indem ein Chlor enthaltendes Öl erhalten wurde.

Auch die Einwirkung von Acetylchlorid war von geringem Erfolge begleitet.

Einwirkung von Schwefelsäure.

0,5 g bei 110 bis 120° getrockneter fein geriebener Farbstoff wurden in einige Kubikcentimeter konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Es

fand langsam Lösung statt, ohne dafs dabei eine Erwärmung oder irgend eine bemerkbare Veränderung des Körpers vor sich ging. Erst beim Erwärmen begann eine von Schäumen begleitete Reaktion einzutreten. Das Gemenge wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen, die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert und vom gebildeten Calciumsulfat heifs abfiltriert. Das Filtrat mufste jetzt, wenn eine Sulfosäure gebildet worden war, das Calciumsalz derselben enthalten. Dasselbe wurde durch Behandeln mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz übergeführt, vom Calciumcarbonat abfiltriert und das Filtrat zur Trockne gebracht.

Der Rückstand bildete eine weifsliche Masse und wurde in schmelzendes Kali eingetragen. Aus der mit Wasser aufgenommenen und mit Schwefelsäure übersättigten Kalischmelze nahm Äther einen Körper auf, der nach dem Verdunsten desselben als eine halbflüssige Masse von phenolartigem, aromatischem Geruch hinterblieb und mit Eisenchlorid eine Phenolreaktion in Form einer rötlichen Farbenerscheinung deutlich erkennen liefs.

Einwirkung reduzierender Agentien.

Am besten gelang die Reduktion des Farbstoffes durch Erhitzen mit trockenem Zinkstaub. Schwefelige Säure vermochte den Körper, auch bei längerer Einwirkung, nicht zu verändern. Bei Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung erfolgte erst nach etwa 24 Stunden teilweise Entfärbung. Kam jedoch die entfärbte Lösung mit Luft in Berührung, so nahm sie wieder eine rote bis braune, der ursprünglichen ähnliche Farbe an. Ähnlich verhielten sich Zink und Salzsäure, welche in der alkoholischen Lösung des Farbstoffes nach 12 Stunden Reduktion bewirkten. Die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Farbe an und wurde durch Luftzutritt unter Abscheidung grauer Flocken erst rosenrot, dann bräunlich gefärbt. Äther nahm daraus einen Körper auf, der beim Verdunsten einen geringen Rückstand von intensiv aromatischem Geruch hinterliefs; Phenolreaktionen, z. B. mit Eisenchlorid, konnten jedoch nicht erhalten werden. Beim Kochen einer alkalischen Lösung des Farbstoffes mit Zinkstaub ist es kaum möglich, eine Reduktion zu beobachten; ein dabei auftretender, an Kreosot erinnernder Geruch zeigt jedoch, dafs eine Reaktion überhaupt stattfinden mufs. Wurde eine alkoholische Lösung des Körpers in eine kalte salzsaure Lösung von Zinnchlorür eingetragen, so fand teilweise Reduktion statt, und das dabei gebildete

Zinnchlorid veranlafste eine Fällung des noch unveränderten Farbstoffes, so dafs auch diese Art der Reduktion zu keinem Resultate führte.

1 g des bei 110 bis 120° getrockneten Farbkörpers wurde mit 20 g trockenem Zinkstaub innig gemengt, die Mischung in eine an einem Ende zugeschmolzene Rohre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und 20 g trockener Zinkstaub vorgelegt. Dann wurde die Röhre mit einem Kugelapparat und einem kleinen Gasometer in Verbindung gebracht. Beim Erhitzen traten reichliche Mengen eines Gases auf, das mit kaum leuchtender bläulicher Flamme — bei Mischung mit Luft unter schwacher Verpuffung — verbrannte. Es wurde nun so lange erhitzt, zuletzt bis zur Rotglut, bis keine Gase mehr auftraten. Am anderen Teile der Röhre bildete sich ein gelber Anflug und der ganze Apparat zeigte nach dem Erkalten einen intensiven Phenolgeruch. Das reichliche Auftreten eines Gases, welches die Eigenschaft des Methans besitzt, spricht für das Vorhandensein von Alkylgruppen der Fettreihe. Äther nahm aus dem Reaktionsprodukte eine beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende dickflüssige Masse auf, welche bei Zutritt der Luft sich ebenso wie alle oben beschriebenen Reduktionsprodukte rot färbte, jedoch zum Unterschied von den ersteren dann diese Farbe behielt und nicht dunkler wurde. Die Masse ist unlöslich in Benzol und Wasser, löslich in Alkohol. Versetzte man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so trat eine grünliche Färbung auf. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert, auch vermochte Pikrinsäure in alkoholischer Lösung keine Verbindung mit dem Körper zu geben, so dafs also sichere Anhaltspunkte zur Beurteilung des durch Reduktion entstandenen Körpers nicht gegeben sind.

Wenn sich aus allen diesen soeben angeführten Reaktionen auch kein Schluſs über die Konstitution des vorliegenden Körpers ziehen läfst, so bieten sie doch einige Erscheinungen, welche es gestatten, den Farbstoff als einen chinonähnlichen Körper anzusehen.

Will man diese Ansicht gelten lassen, so mufs es sich um einen dem Anthrachinon ähnlichen Körper handeln, welche Klasse sich bekanntlich von den wahren Chinonen durch Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und Nichtreduzierbarkeit mit schwefeliger Säure unterscheidet; ferner besitzt diese Klasse von Chinonen, oder die Orthodiketone, auch keinen Geruch. Diese drei negativen Eigenschaften kommen dem Farbstoff zu, aber es soll auch versucht werden, einige den Orthodiketonen zukommende Eigenschaften auf den vorliegenden Körper anzuwenden.

Der säureähnliche Charakter, die Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure und in Kalilauge, das Verhalten gegen Metallsalze, die Nitrierung durch Salpetersäure, Bildung einer Sulfosäure, ferner die Reduktion beim Glühen mit Zinkstaub oder mit Kalilauge und Zinkstaub, und die leichte Oxydationsfähigkeit der gewonnenen Reduktionsprodukte durch den Sauerstoff der Luft — alles dieses sind Eigenschaften, welche dem vorliegenden Farbkörper und auch den Anthrachinonderivaten resp. den Orthodiketonen im allgemeinen zukommen.

Die Annahme ist daher nicht ausgeschlossen, dafs der aus dem Polysaccum pisocarpium isolierte braune Farbstoff ein Anthrachinonderivat darstellt.

Versucht man dazu, eine Übereinstimmung der bei der Verbrennung des Körpers gewonnenen Zahlen mit einem derartigen Körper festzustellen, so gewinnt diese Annahme an Wahrscheinlichkeit, wenn man die prozentische Zusammensetzung eines Tetraoxyanthrachinons oder eines Dioxynaphtochinons mit den bei der Elementaranalyse des Farbstoffes gewonnenen Werten vergleicht:

Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_6$, verlangt:

61,76 Proz. Kohlenstoff,
2,94 „ Wasserstoff,
35,29 „ Sauerstoff;

Dioxynaphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, verlangt:

63,15 Proz. Kohlenstoff,
3,15 „ Wasserstoff,
33,68 „ Sauerstoff.

während bei der Verbrennung folgende Zahlen im Mittel erhalten wurden:

62,22 Proz. Kohlenstoff,
4,17 „ Wasserstoff,
33,61 „ Sauerstoff.

Das Fett von Polysaccum pisocarpium.

Einige Exemplare dieses Pilzes wurden in getrocknetem und gepulvertem Zustande mit Äther extrahiert. Dasselbe geschah mit den oben aus dem Pilze abgeschiedenen Farbstoffe. Die vereinigten Ätherauszüge wurden durch Abdestillieren vom Äther befreit und der Rückstand einige Stunden mit alkoholischer, starker Kalilösung gekocht, um eine Verseifung der gewonnenen Fette zu erzielen. Die Verseifungs-

produkte wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige freie Ätzkali neutralisiert, der Alkohol abgedunstet und der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Es zerfällt nun die weitere Operation in die Untersuchung

1. des verseiften Produktes und
2. des Ätherauszuges der verseiften Fette.

Die erzielte Seife wurde zur Trennung flüchtiger Fettsäuren von weniger flüchtigen höheren Gliedern mit Schwefelsäure stark angesäuert und die Masse der Destillation unterworfen.

Eine Probe des Destillates gab beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure einen deutlichen Geruch nach Ameisensäureäthylester, eine andere schied aus einer ammoniakalischen Silberlösung infolge der reduzierenden Wirkung der Ameisensäure metallisches Silber ab. Die Anwesenheit der erwähnten Säure ist hiermit erwiesen.

Wurde eine Probe mit Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockne gebracht, so konnte im Rückstande beim Erhitzen desselben mit Arsentrioxyd durch den auftretenden Kakodylgeruch Essigsäure deutlich erkannt werden. Ebenso gelang es, den Essigsäureäthylester beim Erhitzen des Destillates mit Alkohol und Schwefelsäure nachzuweisen.

Der übrige Teil des Destillates wurde mit Barytwasser übersättigt, das überschüssige Baryum aus der heifsen Lösung durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat vom Baryumcarbonat auf ein kleines Volumen eingeengt. Eine Abscheidung von Krystallen fand nicht statt, es hinterblieb jedoch nach freiwilliger Verdunstung des Wassers ein geringer Rückstand, welcher nach Zusatz von Schwefelsäure so lebhaften Geruch nach Buttersäure zeigte, dafs auf die Anwesenheit dieser Säure geschlossen werden mufste. Wurde die Masse mit Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure gekocht, so bewies auch der auftretende Buttersäureäthylester die Gegenwart der erwähnten Säure.

Es wurden also von flüchtigen Säuren im Fette vom Polysaccum pisocarpium Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

Durch den Zusatz von Schwefelsäure hatte sich aus den Seifen eine oben auf der Flüssigkeit schwimmende Schicht abgeschieden, welche schon infolge ihrer ölartigen Konsistenz als Hauptbestandteil Ölsäure vermuten liefs.

Die Masse wurde nun zur vollständigen Abscheidung der Fettsäuren mit viel Wasser versetzt und durch Filtration die letzteren von der das

Glycerin enthaltenden Unterlauge getrennt. Um sie reiner zu erhalten, wurden die so abgeschiedenen Fettsäuren von neuem mit alkoholischem Kali verseift und aus der Seife durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wiederum abgeschieden, dann ausgewaschen und in Äther gelöst. Aus der ätherischen Lösung wurde nun die Isolierung der Ölsäure in folgender Weise vollzogen:

Die in Äther gelösten Fettsäuren wurden durch Zusatz von verdünnter Natronlauge in die Natriumsalze übergeführt, überschüssiges Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure gebunden, das Ganze zur Trockne gebracht und dem Rückstande mit heifsem Alkohol die an Natrium gebundenen Fettsäuren entzogen. Die letzteren wurden dann mittels Bleiacetats in die Bleisalze übergeführt, die Masse eingedampft und dem Rückstande durch Äther das allein darin lösliche ölsaure Blei entzogen. Durch Abscheiden des Bleies vermittelst Salzsäure wurde die Ölsäure in Freiheit gesetzt und hatte sich bald als ölige Schicht oben auf der Flüssigkeit gesammelt. Schon durch den Einfluſs des Sauerstoffes der Luft verwandelte sie sich teilweise in feste Masse und wurde noch durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure als Ölsäure identifiziert.

Die in Äther unlöslichen Bleiverbindungen, welche nur einen verschwindend geringen Teil des Fettes ausmachten, wurden in heifsem Alkohol zerteilt, mit Schwefelwasserstoff in der Wärme zerlegt und heifs filtriert. Im Filtrate konnte bei der versuchten fraktionierten Fällung mit Magnesiumacetat nur eine Fällung erhalten werden, welche zu gering war, als daſs ein Schluſs auf ihre Molekulargröfse durch eine Magnesiumbestimmung gezogen werden konnte.

Das Filtrat von den durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren, welches das Glycerin enthalten mufste, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit einem Gemenge aus 3 Teilen Alkohol von 95 Proz. und 1 Teil Äther behandelt. Der Ätheralkohol nahm das Glycerin nebst Spuren von Natriumsulfat auf und hinterliefs nach dem Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, welcher jedoch noch mit Sicherheit als Glycerin konstatiert werden konnte. Es war eine dickliche Flüssigkeit, welche süfsen Geschmack besafs. Beim Erhitzen mit Natriummonosulfat in einem kleinen Glasröhrchen konnte das auftretende Akroleïn deutlich durch den Geruch erkannt werden. Dann wurde die Fähigkeit des

Glycerins, Metalloxyde, speziell Kupferoxyd, zu lösen, zum weiteren Nachweis benutzt. Wurden einige Tropfen einer Kupfersulfatlösung, welche etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit enthielten, mit ganz verdünnter Kalilauge tropfenweise versetzt, so blieb die Fällung aus und die Lösung war schwach blau gefärbt.

Durch obige Reaktionen ist Glycerin mit Bestimmtheit nachgewiesen, und es ist anzunehmen, dafs das untersuchte Fett des Polysaccum aus einem Glycerid besteht, und zwar hauptsächlich dem der Ölsäure, nebst denen der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt.

Die den verseiften Fetten durch Äther entzogene Substanz hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als eine harz- oder wachsähnliche Masse von eigentümlichem, ätherartigem Geruch, der erst während der Verseifung aufgetreten war. Versetzte man einen in Chloroform gelösten Teil dieser Masse mit gleichem Volum konzentrierter Schwefelsäure und schüttelte um, so nahm letztere eine bei durchfallendem Lichte intensiv rote, bei auffallendem schön grüne Färbung an, während das oben schwimmende Chloroform heller rot gefärbt war und beim Verdunsten in einer Porzellanschale violett, blau, grün und dann farblos wurde. Diese Reaktion ist dem Cholesterin eigen, und es handelte sich jetzt darum, dasselbe aus der Masse zu isolieren. Zu dem Zwecke wurde dieselbe mit kaltem Alkohol, der das Cholesterin nicht löst, wiederholt behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm und ein geringer Teil der Substanz ungelöst zurückgeblieben war. Dieser Rückstand wurde mit siedendem Alkohol aufgenommen und erwies sich nach Verdunsten des Alkohols unter dem Mikroskop als ein Aggregat tafelförmiger Krystalle, die noch mit geringen Mengen der harzigen Substanz vermengt waren.

Wurden die Krystalle unter dem Mikroskop erst mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit wenig Jodlösung behandelt, so trat ein Farbenspiel von blau, grün und rot sehr schön auf, wie es freies Cholesterin unter diesen Bedingungen liefert. Mit Salpetersäure auf einem Porzellandeckel eingedampft und dann mit wenig Ammoniak befeuchtet, nahm die Masse eine rote Farbe an.

Die ausgeführten Reaktionen, die Gestalt der Krystalle sowie das Verhalten bei der Verseifung beweisen die Gegenwart von Cholesterin mit Sicherheit.

Der dem Cholesterin mit kaltem Alkohol entzogene Körper verbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols und Trocknen über Schwefelsäure als ein harzartiger Körper von aromatischem Geruch.

Die organischen Säuren im Cantharellus cibarius.

I. Nicht flüchtige Säuren.

Eine gröfsere Portion von Cantharellus cibarius wurde in möglichst frischem Zustande ausgepreſst und der gelblich gefärbte, ziemlich klare Saft auf Calciumcarbonat flieſsen gelassen. Nachdem einige Zeit digeriert worden war, wurden die gebildeten Calciumsalze der Pflanzensäuren abfiltriert, das Filtrat wurde mit dem auf flüchtige Säuren zu untersuchenden Teile vereinigt, mit kaltem Wasser gewaschen, durch Behandeln mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcarbonat in die Kaliumsalze umgesetzt und letztere mit heifsem Wasser aufgenommen.

Die schwach mit Essigsäure übersättigte Lösung wurde mit Calciumchlorid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag von Calciumoxalat wurde abfiltriert und das Filtrat mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Es schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, der nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Derselbe wurde abfiltriert und, wie weiter unten angegeben ist, als Weinsäure charakterisiert. Aus dem Filtrate der Weinsäure schieden sich beim Eindampfen in der Siedehitze nur Spuren eines Niederschlages ab, weshalb derselbe nicht näher identifiziert werden konnte. Der Rest wurde filtriert, auf ein kleines Volumen gebracht und mit der fünffachen Menge Alkohol versetzt. Der hierdurch entstandene Niederschlag konnte, obwohl er sehr gering war, auf folgende Weise mit Sicherheit als Äpfelsäure charakterisiert werden:

Die Lösung des Niederschlages in Wasser wurde durch Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt, dasselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die so erhaltene Lösung der freien Äpfelsäure in einem Reagenzglase vorsichtig zur Trockne verdampft. Wurde dasselbe jetzt auf ein bis zu 170° erhitztes kleines Sandbad gebracht, so bildete sich an der Stelle, wo das Glas aus dem heifsen Sande ragte, ein weifser Anflug, und der stechende Geruch, welchen Apfelsäure beim Erhitzen auf diese Temperatur in Folge Zersetzung in Fumar- und Maleïnsäure zeigt, wurde deutlich wahrgenommen. Somit ist das Vorhandensein von Äpfelsäure im frischen Saft des Cantharellus nachgewiesen.

Das oben gebildete weinsaure Calcium konnte bereits durch seine Löslichkeit in Chlorammonium und konzentrierter Kalilauge von anderen Säuren unterschieden werden. Es wurde zur Überführung in die freie Weinsäure mit Natriumcarbonat behandelt, das gebildete Natriumsalz durch Bleiacetat umgesetzt und das so erhaltene Bleisalz dieser Säure durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das auf ein kleines Volum eingedampfte Filtrat vom Schwefelblei wurde mit einer Lösung von Kaliumacetat versetzt; es trat sehr bald der charakteristische Niederschlag des sauren weinsauren Kaliums auf, welcher sich in kochendem Wasser, Alkalien und Säuren löste. Ein Teil der Lösung der freien Weinsäure wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand auf dem Platinblech verbrannt, wobei der Geruch nach Caramel, wie ihn die Weinsäure beim Erhitzen liefert, deutlich hervortrat.

Hiermit ist das Vorkommen von Weinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure im frischen Pilze nachgewiesen.

II. Flüchtige Säuren im Cantharellus cibarius.

In derselben Weise, wie oben angegeben, wurde frischer Saft auf Calciumcarbonat einwirken gelassen, die erhaltene Masse mit dem Filtrat von den unlöslichen Calciumsalzen der nicht flüchtigen Säuren vereinigt und das Ganze nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Calciumcarbonat zur Trockne gebracht und in einem Teile der so gewonnenen Kaliumsalze der Säuren Essigsäure nachgewiesen, indem mit Arsentrioxyd erhitzt wurde. Dabei trat der intensive Kakodylgeruch auf. Ein anderer Teil wurde in Wasser gelöst und gab mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung.

Der übrige Teil der Kaliumsalze wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Im Destillat, welches die freien Säuren enthielt, konnte ebenfalls die Gegenwart von Essigsäure durch Esterbildung beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure konstatiert werden. Aufser diesen beiden Säuren konnten in diesem Destillat noch höhere Säuren, hauptsächlich diejenigen bis zur Caprinsäure, enthalten sein. Um dieselben nachzuweisen, wurde der Rest der darauf zu untersuchenden Lösung mit Barytwasser versetzt, das überschüssige Baryum in heifser Lösung durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat vom Baryumcarbonat eingeengt und der Krystallisation überlassen. Nach etwa acht Tagen, erst nachdem alles Wasser verdunstet war, schieden sich strahlig gruppierte Massen aus, welche beim Behandeln

mit Schwefelsäure den penetranten Geruch der Buttersäure entwickelten. Ebenso bildeten sie mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt den am Geruch leicht erkennbaren Ester. Demnach enthält der Cantharellus cibarius aufser den oben nachgewiesenen Säuren noch geringe Mengen Essigsäure und Buttersäure, welche letzteren im frischen Safte des Pilzes noch nicht nachgewiesen wurden.

Vorkommen von Cholesterin und Lecithin im Boletus edulis, Cantharellus cibarius und Polysaccum pisocarpium.

Der Nachweis von Cholesterin in letzterem Pilz wurde bereits oben bei der Verseifung der Fette geführt, und es handelte sich noch um den Nachweis dieses Körpers in den beiden anderen Basidiomyceten.

Das Cholesterin ist in fetten pflanzlichen Ölen, z. B. dem Olivenöl, nachgewiesen. Ludwig, Stahl und Höhn[1] wiesen das Cholesterin im Mutterkorne nach und Reinke und Rodewald[2] erhielten aus Oethalium septicum (Fuligo varians) einen demselben isomeren Körper, das Paracholesterin. Heckel und Schlagdenhaufen[3] fanden das Cholesterin in einigen fetten Ölen vegetabilischen Ursprungs, so im Samen von Caesalpinia Bonduc und Alvus precatorius. Ebendieselben[4] bestätigten auch das Vorkommen von Lecithin in den Pflanzen, so im Senfsamen, Arachis, Foenumgraecum u. a. Hoppe-Seyler wies dasselbe in der Hefe nach.

Das Vorkommen dieser beiden Körper scheint ein sehr allgemeines zu sein; sie finden sich im Äther- oder Chloroformauszug der meisten Pflanzen und konnten auch in allen drei darauf untersuchten Pilzen nachgewiesen werden.

Zum Nachweis des Cholesterins wurden die Pilze mit Äther ausgezogen, nach Verdunsten desselben der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge gekocht, überschüssiges Ätzkali durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert und der Alkohol vertrieben. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Cholesterin aufnahm und nach dem Verdunsten fast rein zurückliefs. Es wurden dann genau dieselben Reaktionserscheinungen beobachtet,

[1] Archiv der Pharm. 187, pag. 36. 1886.
[2] Fromme, Pharm. Kal. 1882/83.
[3] Journ. de Pharm. et de Chim. T. 14, p. 149.
[4] Ebenda T. 15, p. 213.

wie bereits bei Polysaccum beschrieben wurde, und auf diese Weise konnte das Vorkommen des Cholesterins auch im Boletus edulis und Cantharellus cibarius bewiesen werden.

Noch einfacher ist der Nachweis des Lecithins. Dabei kann man sich im ätherischen oder Chloroformauszuge der darauf zu untersuchenden Pflanzen auf den Nachweis des Gehaltes an Phosphorsäure beschränken. Der Verdunstungsrückstand vom Ätherauszuge der bei 100° getrockneten Pilze wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgeweicht, mit Salpetersäure übersättigt und mit Ammoniummolybdatlösung auf Phosphorsäure geprüft. Bei allen drei Pilzen konnte dieselbe hierin konstatiert werden, und da die Phosphorsäure, welche sich im Ätherauszuge findet, nicht von anorganischen Verbindungen herrühren kann, so ist hierdurch das Vorkommen auch von Lecithin in den drei genannten Pilzen erwiesen.